

KOREAN PATENT ABSTRACT (KR)

PUBLICATION

(51) IPC Code: H01M 4/36

(11) Publication No.: P2002-0053738

(43) Publication Date: 05 July 2002

(21) Application No.: 10-2001-0084855

(22) Application Date: 26 December 2001

(71) Applicant:

Kabushikigaisha Toshiba, Nishimuro Taicho
1-1-1 Shibaura, Minato-ku, Tokyo-do, Japan

(72) Inventors:

Ooya Yasumasa
Sakai Ryo
Tanaka Koshin
Amemiya Kazuki
Takeuchi Hajime
Shirakawa Yasuhiro
Endou Shouta

(54) Title of the Invention:

Positive electrode active material and non-aqueous secondary battery using the same

Abstract:

Provided are a positive electrode active material and a non-aqueous secondary battery using the same. The positive electrode active material includes a positive electrode active material body and at least one of oxide particles and carbon particles with an average particle size of 1 micrometer or less attached to a surface of the positive electrode active material body. The mass of the oxide particles attached to the surface of the positive electrode active material body may be 0.001 to 2% of the mass of the positive electrode active material body. Therefore, the packing density of the active material in a positive electrode can be increased, and an impedance of the positive electrode can be lowered, thereby enhancing the discharge characteristics of the battery.

출력 일자: 2004/12/20

발송번호 : 9-5-2004-053544393

수신 : 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2

발송일자 : 2004. 12. 18

층(리&목특허법률사무소)

제출기일 : 2005.02.18

이영필 귀하

137-874

특허청 의견제출통지서

출원인 명칭 삼성에스디아이 주식회사 (출원인코드: 119980018058)
주소 경기 수원시 영통구 신동 575

대리인 성명 이영필 외 1 명
주소 서울 서초구 서초3동 1571-18 청화빌딩 2층(리&목특허법률사무소)

출원번호 10-2003-0007759

발명의 명칭 카본 화합물이 흡착된 정극 활물질 및 이를 채용한 리튬전지

이 출원에 대한 심사결과 아래와 같은 거절이유가 있어 특허법 제63조의 규정에 의하여 이를 통지 하오니 의견이 있거나 보정이 필요할 경우에는 상기 제출기일까지 의견서[특허법시행규칙 별지 제 25호의2서식] 또는/및 보정서[특허법시행규칙 별지 제5호서식]를 제출하여 주시기 바랍니다.(상기 제출기일에 대하여 매회 1월 단위로 연장을 신청할 수 있으며, 이 신청에 대하여 별도의 기간연장 승인통지는 하지 않습니다.)

[이유]

이 출원의 특허청구범위 제1항 내지 제3항 및 제8항에 기재된 발명은 그 출원전에 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 아래에 지적한 것에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것이므로 특허법 제29조제2항의 규정에 의하여 특허를 받을 수 없습니다.

[아래]

이 출원의 특허청구범위 제1항 내지 제3항 및 제8항에 기재된 발명은 그 청구범위에 기재된 바와 같이 카본 함량이 10 내지 1,000ppm이 되도록 하는 양의 카본 화합물을 포함하는 정극 활물질 및 이를 포함하는 리튬전지에 관한 것이나, 이는 이견 출원전에 공지된 국내 공개특허공보 제 2002-53738호(2002.7.5. 이하 '인용발명'이라 한다.)에 기재된 모체활성물질 표면에 평균입자직경이 1 μ m 이하인 미세한 카본입자가 부착된 Li 함유 전이금속 복합산화물을 포함하는 양극활물질(모체 활성물질 표면에 부착시킨 카본입자의 질량은 모체활성물질의 질량의 0.001~10%로 부착시킴) 및 이를 포함하는 리튬전지에 관한 기술내용과 극히 유사합니다. 다만, 이견 발명에서 상기 카본 화합물의 비표면적을 특정한 것에서 차이가 있으나, 이는 상기 인용발명에서 평균입자직경이 1 μ m 이하인 미세한 카본입자를 사용한다고 기재되어 있는 바, 당업자라면 상기 비표면적의 범위를 특정하는데 특별한 곤란성이 있다고 보기 어려우므로 이견 발명은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 상기 인용발명에 의하여 용이하게 발명할 수 있는 것입니다.

[첨 부]

첨부1 공개특허 제2002-53738호(2002.07.05) 1부. 끝.

출력 일자: 2004/12/20

2004. 12. 18

특허청

전기전자심사국

반도체심사담당관실

심사관 김수미



<<안내>>

문의사항이 있으시면 ☎ 042)481-5720 로 문의하시기 바랍니다.

서식 또는 절차에 대하여는 특허고객 콜센터 ☎ 1544-8080으로 문의하시기 바랍니다.

특허청 직원 모두는 깨끗한 특허행정의 구현을 위하여 최선을 다하고 있습니다. 만일 업무처리과정에서 직원의 부조리행위가 있으면 신고하여 주시기 바랍니다.

▶ 홈페이지(www.kipo.go.kr)내 부조리신고센터

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁷ H01M 4/36	(11) 공개번호 (43) 공개일자	특2002-0053738 2002년 07월 05일
(21) 출원번호	10-2001-0084855	
(22) 출원일자	2001년 12월 26일	
(30) 우선권주장	JP-P-2000-00399229 2000년 12월 27일 일본 (JP) JP-P-2001-00203796 2001년 07월 04일 일본 (JP) JP-P-2001-00228443 2001년 07월 27일 일본 (JP)	
(71) 출원인	가부시끼가이샤 도시바 니시무로 타이조	
(72) 발명자	일본국 도쿄도 미나토구 시바우라 1조메 1방 1고 오야야스마사 일본가나가와켄가와사키시가와사키쿠니신 초7-1도시바덴시엔지니어링가부시 키가이샤내 사카미료 일본가나가와켄요코하마시미소고쿠신스기타초8반치가부시키가이샤도시바요 코하마사업소내 다나카고신 일본가나가와켄요코하마시미소고쿠신스기타초8반치가부시키가이샤도시바요 코하마사업소내 아메미야가즈키 일본가나가와켄요코하마시미소고쿠신스기타초8반치가부시키가이샤도시바요 코하마사업소내 다케우치하지메 일본가나가와켄요코하마시미소고쿠신스기타초8반치가부시키가이샤도시바요 코하마사업소내 시라카와야시로 일본가나가와켄요코하마시미소고쿠신스기타초8반치가부시키가이샤도시바요 코하마사업소내 엔도쇼타 일본가나가와켄요코하마시미소고쿠신스기타초8반치가부시키가이샤도시바요 코하마사업소내	
(74) 대리인	김명신, 이기성, 김호석	

심사청구 : 있음

(54) 양극 활성물질과 이를 이용한 비수전해액 이차전지

요약

본 발명은 양극 활성물질과 이를 사용한 비수전해액 이차전지에 관한 것으로서, 모체 활성물질 표면에 평균입자직경이 1 μ m 이하인 산화물 입자 및 카본입자 중 적어도 한쪽이 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활성물질이고, 또한 상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자의 질량이 상기 모체 활성물질의 질량의 0.001~2%인 것이 바람직하며, 양극으로의 충전밀도를 높이는 것이 가능하고 전극의 임피던스를 저하시켜 전지의 방전을 특성을 향상시키는 것이 가능한 양극 활성물질 및 비수전해액 이차전지를 제공하는 것을 특징으로 한다.

도표도

도 1

양극서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 관한 비수전해액 이차전지로서의 리튬이온 이차전지의 구조를 도시한 단면도,

도 2는 산화물 입자를 부착시키기 전의 모체 활성물질의 입자구조를 도시한, 주사형 전자현미경(SEM)에 의한 설명도 및

도 3은 모체 활성물질 표면에 산화물 입자를 부착시킨 본 발명에 관한 양극 활성물질의 한 실시예를 도시한, 주사형 전자현미경(SEM)에 의한 설명도이다.

*도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

10: 비수전해액 이차전지(리튬이온 이차전지)

11: 음극

12: 양극

13: 세퍼레이터

14: 전지용기

15: 전극군

16: 절연지

17: 양극리드

18: 절연체

19: 절연밀봉판

20: 양극단자

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 양극 활성물질과 이를 사용한 비수전해액 이차전지에 관한 것으로, 특히 양극으로의 충전밀도를 높이는 것이 가능하고, 전극의 임피던스를 저하시켜 전지의 방전을 특성을 향상시키는 것이 가능한 양극 활성물질 및 비수전해액 이차전지에 관한 것이다.

최근, 비교적 안전한 음극재료가 개발되고, 또한 분해전압을 높은 비수전해액의 개발이 진행되어 고전압의 비수전해액 이차전지가 실용화되어 있다. 특히, 리튬이온을 사용한 이차전지는 방전전위가 높고, 또한 경량이고 에너지 밀도가 높다는 우수한 장점으로부터 휴대전화기, 노트북 퍼스널 컴퓨터, 카메라 일체형 비디오 등의 기기전원으로 그 수요가 급속하게 확대되고 있다.

이 리튬이온 이차전지는 리튬이온을 가역적으로 흡장·방출 가능한 활성물질을 포함하는 양극 및 탄소음극과, 리튬염을 비수용매에 용해시킨 비수전해액으로 구성되어 있다.

상기 리튬이온 이차전지의 양극 활성물질로서는 예를 들어 LiCoO_2 등의 리튬코발트 복합산화물, LiNiO_2 등의 리튬니켈 복합산화물, LiMnO_2 등의 리튬망간 복합산화물 등의 금속산화물이 일반적으로 사용되고 있다.

상기 이차전지용 양극으로서는 일반적으로 니함유 천이금속 복합산화물로 이루어진 양극 활성물질과 도전재와 결합재(바인더)의 혼합체를, 집전체로서의 시판 상에 도포·건조한 후에 압착하여 형성한 양극이 사용되고 있다.

그리고, 상기 이차전지의 단위체적당 총방전 용량을 높이기 위해서는 상기 활성물질, 필러, 결합재 등을 포함하는 양극 활성물질층의 마무리 밀도를 증대시킬 필요가 있다. 그래서, 종래부터 활성물질층의 밀도를 높이기 위해서, 양극 활성물질층(양극막)을 형성한 후에, 프레스 압연조작을 실시하여 양극막을 압밀하여 그 밀도를 높이는 방법이 채용되고 있다.

그러나, 종래의 양극 활성물질을 프레스 압연조작에 의해 압밀화해도, 어느 정도의 밀도에는 도달할 수 있지만 아직 불충분한 상태였다. 즉, 양극 활성물질층을 고밀도화하기 위해 프레스 압력을 증가시켜도, 어느 일정 압력을 초과하면 그 이상의 고밀도는 얻어지지 않게 되므로, 이차전지로서 충분한 총방전 용량이 얻어지지 않는다는 문제점이 있었다.

또한, 높은 프레스 압력에 의한 압연조작에 의해 활성 물질층의 표면만은 고밀도화되지만, 표면으로부터 떨어진 집전체의 근방에서는 충분한 밀도가 얻어지지 않아, 어떻게 해도 전지의 총방전 용량 및 방전특성이 불충분해지는 문제점이 있었다.

또한, 알콕시드법 등에 의해 양극 활성물질 표면에 박막형상(층형상)의 산화물층을 형성한 양극을 사용한 이차전지도 제안되어 있다. 그러나, 이와 같은 박막을 갖는 활성물질에서는 전지반응에 따른 리튬이온의 이동이 산화물층에 의해 저해되므로, 전지특성이 저하되는 문제점도 있었다.

한편, 최근 노트북 퍼스널 컴퓨터, 휴대형 정보단말(PDA), 휴대전화 등이 급속하게 보급되고 모바일 컴퓨터화가 진행되고 있다. 그에 따라서, 다기능화되는 휴대용 전자기기 등의 장시간 가동을 가능하게 하는 것이 요망되고 있고, 상기 휴대용 전자기기를 비롯한 각종 전자기기의 전원으로 사용되는 이차전지에 대해서는 보다 소형이고 고용량화를 실현하는 것이 기술과제가 되고 있다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명은 상기 과제를 해결하기 위해 이루어진 것으로 특히 양극으로의 충전밀도를 높이는 것이 가능하고, 전극의 임피던스를 저하시켜 전지의 방전을 특성을 향상시키는 것이 가능한 양극 활성물질 및 비수전해액 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위해 본 발명자들은 여러가지 조성의 활성물질에 각종 부착물로서의 입자를 부착시켜 양극 활성물질층을 조제하여, 그 입자의 종류, 부착량, 입자직경이 압밀성에 미치는 영향을 비교 검토했다. 그 결과, 모체 활성물질 표면에 미세한 산화물 입자 또는 카본입자를 부착시켜 양극 활성물질로 했을 때, 활성물질층의 충전 특성을 대폭적으로 개선할 수 있다는 견지를 얻었다. 구체적으로는 모체 활성물질 표면에 Bi, Sb, Si, Al, Sn 등의 특정 원소의 산화물 입자를 부착시켜 양극 활성물질로 했을 때, 활성물질 상호간의 마찰력이 대폭 감소하여 유동성이 높아지고 높은 압력에서의 압연조작에 의해 층려보다 고밀도인 양극막이 얻어지며, 결과적으로 충전 특성 및 용량이 우수한 이차전지가 얻어진다는 견지를 얻었다.

또한, Li합유 천연금속 복합산화물로 이루어진 모체 활성물질 표면에 범용 카본블랙, 도전성 카본블랙, 아세틸렌블랙 등의 카본입자를 부착시켜 양극 활성물질로 했을 때, 양극 활성물질 입자간의 도전성이 향상되고, 층려의 양극 활성물질층에서 도전성을 높이기 위해 필요로 되고 있던 필러량을 감소시키는 것이 가능해져, 양극 활성물질층의 밀도를 높여 방전용량을 개선하는 것이 가능해졌다.

또한, 활성물질 상호간의 마찰력이 대폭 감소하여 유동성이 높아지고, 높은 압력에서의 압연조작에 의해 층려보다 고밀도인 양극막이 얻어지며, 결과적으로 충전 특성 및 용량이 우수한 이차전지가 얻어진다는 견지를 얻었다.

또한, 상기와 같이 산화물 입자 및 카본입자 중 적어도 한쪽을 부착시킨 양극 활성물질을 프레스 압연함으로써, 양극막의 깊이 방향에 대해서 활성물질 밀도가 일정한 양극막이 얻어지고, 양전극의 임피던스가 저하되어 이차전지의 저온 특성 및 방전 특성이 향상된다는 견지를 얻었다. 본 발명은 이들 견지에 기초하여 완성된 것이다.

즉, 본 발명에 관한 양극 활성물질은 모체 활성물질 표면에, 평균입자직경이 1 μ m 이하의 미세한 산화물 입자 및 카본입자 중 적어도 한쪽이 부착되어 있는 것을 특징으로 한다.

또한, 상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자가 Si, Sn, Al, Ti, Mg, Fe, Bi, Sb 및 Zr로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소의 산화물 입자인 것이 바람직하다.

또한, 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자가 SiO₂, SnO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, Fe₂O₃ 및 ZrO₂로부터 선택되는 적어도 1종류의 산화물 입자인 것이 바람직하다.

또한, 상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자의 질량이 상기 모체 활성물질의 질량에 0.001~2%인 것이 바람직하다.

또한, 상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 카본입자의 질량이 상기 모체 활성물질의 질량에 대해서 0.001~10%인 것이 바람직하다.

본 발명에 관한 양극 활성물질의 모체가 되는 활성물질의 조성은 특별히 한정되는 것은 아니지만,

화학식 1



(화학식 중, M은 천연금속으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타내고, x, y 및 z는 각각 $0.8 \leq x \leq 1.15$, $0.8 \leq y \leq 2.2$, $1.5 \leq z \leq 5$ 를 만족한다)로 나타나는 Li합유천금속 복합산화물인 것이 바람직하다.

특히,

화학식 2



(화학식 중 M은 천연금속으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타내고, x 및 y는 각각 $0.8 \leq x \leq 1.15$, $0.8 \leq y \leq 1.1$ 을 만족한다)로 나타나는 Li합유천금속 복합산화물도 바람직하게 사용할 수 있다.

또한,

화학식 3



(화학식 중 M은 천연금속으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타내고, x 및 y는 각각 $0.8 \leq x \leq 1.1$, $1.8 \leq y \leq 2.2$ 를 만족한다)로 나타나는 Li합유천금속 복합산화물도 바람직하게 사용할 수 있다.

상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 나타나는 Li합유천금속 복합산화물에서, M원소로서는 Co, Ni, Mn, Fe, V 등의 각종 천연금속을 사용할 수 있다. 특히, M원소 중 적어도 일부로서 Co를 사용하는 것이 효과

작이다.

또한, M원소로서 Co 및 Ni로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 사용하는 것도 유효하다. 이와 같은 Li 함유 Co복합산화물은 전지용량 등의 점으로부터도 바람직한 양극 활성물질이라고 할 수 있다.

또한, M성분의 일부를 천이금속 이외의 다른 금속성분으로 치환하는 것도 유효하다.

상기 화학식 1, 2에서, x의 값은 0.8~1.15의 범위, y의 값은 0.85~1.1의 범위, z의 값은 1.5~5로 한다. 한편, 상기 화학식 3에서, x의 값은 0.8~1.1의 범위, y의 값은 1.8~2.2의 범위로 한다. x, y 및 z의 값이 상기한 범위를 벗어나면, 어떤 경우에도 충분한 전지용량이 얻어지지 않는다. x/y비는 10이상으로 하는 것이 바람직하다. x/y < 10이면 충분한 결정성이 얻어지지 않고, 사이클 특성이나 전지용량이 저하된다.

또한, 상기 모체 활성물질 표면에 부착되는 Si, Sn, Al, Ti, Fe, Bi, Sb, Mg, Zr 등의 원소의 산화물 입자, 바람직한 것은 SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , MgO 및 ZrO_2 로부터 선택되는 산화물 입자 또는 복합산화물 입자는 양극 활성물질 입자끼리의 마찰력을 감소시키는 작용을 갖고, 양극 활성물질을 집전체에 프레스 압착할 때의 유동성을 높이고 고밀도의 양극 활성물질층을 형성하기 위해 사용된다.

또한, 상기 모체 활성물질 표면에 부착되는 카본입자로서는 범용의 카본블랙 외에, 도전성 카본블랙, 아세틸렌 블랙이나 친수성 카본블랙, 그래파이트가 바람직하게 사용할 수 있다. 특히, 통상은 소수성인 카본블랙에 대해서 표면재질처리를 실시하여 형성한 친수성 카본블랙은 수용액으로의 분산성이 대폭 향상되어 있으므로, 특히 분산매로서 물을 사용하는 경우에 유효하다.

상기 카본입자는 활성물질 입자간의 도전성을 개선함과 동시에, 양극 활성물질 입자끼리의 마찰력을 감소시키는 작용을 갖고, 양극 활성물질을 집전체에 프레스 압착할 때의 유동성을 높이고, 고밀도의 양극 활성물질층을 형성하기 위해 사용된다.

특히, 상기 모체 활성물질 표면에 부착시키는 산화물 입자 또는 카본입자의 평균입자직경을 $1\mu m$ 이하로 함으로써, 상기 마찰력의 감소효과 및 고밀도화의 효과를 보다 높이는 것이 가능해진다. 상기 부착시키는 산화물 입자 또는 카본입자의 평균입자직경은 $0.1\mu m$ 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

또한, 평균입자직경(일차 입자직경)이 $1\mu m$ 을 초과하는 조대 산화물 입자 또는 카본입자를 사용하면, 상기 효과를 얻기 위해서는 대량의 산화물 입자 또는 카본입자를 부착시킬 필요가 있고, 전지반응의 주체가 되는 Li함유 천이금속산화물의 충전밀도가 상대적으로 저하되어 높은 전지특성을 발휘하는 양극이 얻어지지 않는다.

본 발명에서 상기 산화물 입자 또는 카본입자의 평균입자직경은 SEM 관찰에서 파악한 임의의 활성물질의 표면에 대해서, EPMA에서 동정한 표면에 부착된 산화물 입자 또는 카본입자 10개의 입자직경을, SEM상으로부터 측정하여 구한 평균값으로 한다.

또한, 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자의 질량은 모체 활성물질의 질량의 0.001~2%인 것이 바람직하다. 이 부착량이 0.001% 미만인 경우에는 상기 마찰감소효과 및 압밀효과가 얻어지지 않는다. 한편, 부착량이 2%를 초과하는 등 과잉이 되면 상대적으로 활성물질량이 저하되어 전지 특성이 저하된다. 그 때문에, 부착량은 상기 범위로 규정되지만, 0.005~1%의 범위가 바람직하고, 또한 0.006~0.5%의 범위가 보다 바람직하다.

또한, 모체 활성물질 표면에 부착시키는 카본입자의 질량은 모체 활성물질의 질량의 0.001~10%인 것이 바람직하다. 이 부착량이 0.001% 미만인 경우에는 상기 도전성의 개선효과, 마찰감소효과 및 압밀효과가 얻어지지 않는다. 한편, 부착량이 10%를 초과할 정도로 과잉이 되면 상대적으로 활성물질량이 저하되어 전지특성이 저하된다. 그 때문에, 부착량은 상기 범위로 규정되지만, 0.01~8%의 범위가 바람직하고, 또한 0.01~3%의 범위가 보다 바람직하다.

또한, 상기 모체 활성물질의 제조방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 코발트 화합물 및 리튬화합물, 또는 코발트 화합물, 망간 화합물, 철화합물 및 알루미늄 화합물로부터 선택되는 1종류 이상의 화합물과 코발트 화합물과 리튬 화합물로 이루어진 혼합물을, 코발트와 상기 치환원소(M)의 할량에 대한 리튬의 원자비 $Li/(Ni+M)$ 이 마우리시의 몰비로 1.0~1.2의 범위가 되도록 배합하고, 이 혼합물을 공기 분위기에서 680℃~1100℃의 온도범위로 유지하는 열처리를 실시함으로써, 상기 특성을 갖는 양극 활성물질을 생산을 통해 제조하는 것이 가능해진다.

상기 마우리시의 몰비로서는, 바람직한 것은 1.02~1.15이다. 또한, 보다 바람직한 열처리 온도는 800℃~1000℃의 범위이다. 또한, 열처리 공정에서는 400℃~950℃의 범위내에서 단계적으로 온도를 상승시키는 2단계 이상의 열처리 조작을 실시해도 좋다.

또한, 상기 코발트 화합물로서는 예를 들어 산화 코발트, 탄산 코발트, 질산 코발트, 수산화 코발트, 황산 코발트, 염화 코발트 등을 바람직하게 사용할 수 있다.

또한, 상기 리튬 화합물로서는 예를 들어 수산화 리튬, 산화 리튬, 탄산 리튬, 질산 리튬, 할로겐화 리튬 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기 니켈 화합물로서는 예를 들어 수산화 니켈, 탄산 니켈, 질산 니켈 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기 망간 화합물로서는, 예를 들어 전해 망간(EMD) 또는 화학조제 망간(CMD) 등의 이산화 망간, 옥시수산화 망간, 탄산 망간, 질산 망간 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기 철화합물로서는 산화철, 수산화철, 탄산철, 질산철 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기 알루미늄 화합물로서는 예를 들어, 산화 알루미늄, 수화(水和) 알루미늄, 수산화 알루미늄, 질산 알루미늄 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기 열처리 공정은 외부공기 도입기구를 구비한 전기로, 또는 개방형의 푸셔로 등의 연속로를 사용하여 실시할 수 있다. 또한, 상기 열처리는 1시간~20시간 실시하면 좋다. 또한, 상기 열처리 중에서 소성로에 도입하는 기체로서는 공기에 한정되지 않고, 필요에 따라서 산소기류를 도입하여 복합산화물 활성물질의 생성효율을 높일 수도 있다.

또한, 상기와 같이 합성한 양극 활성물질을 모체로 하여 그 표면에 산화물 입자 및 카본입자 중 적어도 한쪽을 부착하는 조작은 이하와 같은 순서로 실시할 수 있다. 즉, 상기와 같이 조제한 모체 활성물질을 수중에 분산시켜 분산액을 조제한 한편, 소정의 미세한 평균입자직경을 갖는 입자의 분산액을 조제한 다. 그리고 모체 활성물질 분산액에 대하여 소정량의 입자분산액을 투입하여 균일하게 교반하고, 이 교반한 분산액을 농축 건조시킴으로써 모체 활성물질 표면에 입자가 입체로 부착된 양극 활성물질이 얻어진다.

또한, 상기와 같이 모체 활성물질 입자 및 입자의 분산액을 각각 조제하고, 그 분산액끼리 혼합하는 것이 균일한 분산성을 실현하는 측면에서 바람직하지만, 모체 활성물질 입자 및 부착용 입자 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 분산액상으로 하지 않고, 건식으로 혼합하는 것도 가능하다.

또한, 상기와 같이 합성한 양극 활성물질을 모체로 하고 그 표면에 카본입자를 부착하는 조작을 이하의 처리방법에 따라서 실시해도 좋다. 즉, 물 또는 유기용제로 이루어진 분산매질 중에 양극 활성물질 입자와 카본입자를 분산시켜 분산액을 조제하는 습식분산공정과, 얻어진 분산액으로부터 분산매질을 휘산시켜 양극 활성물질 입자 표면에 카본입자를 부착시키는 건조공정을 구비하는 제법도 적용할 수 있다.

상기 처리방법에서, 상기 건조공정이 유동건조법, 스프레이 건조법, 감압건조법 및 가열건조법 중 어느 건조법에 기초하여 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명에 관한 비수전해액 이차전지는 상기와 같이 조제한 양극 활성물질 및 도전조제를 바인더 등과 함께 혼합·가압성형하여 유지한 양극과, 음극활성물질을 갖는 음극을, 세퍼레이터 및 비수전해액을 통하여 전지켄 내에 대향하도록 배치하여 구성한다.

여기에서, 상기 도전조제로서는, 예를 들어 마세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등이 사용된다. 또한, 바인더로서는 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 에틸렌프로필렌디엔 공중합체(EPDM), 스티렌부타디엔고무(SBR) 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기 양극은 예를 들어 상기 양극 활성물질 및 바인더를 적당한 용매 중에 현탁시켜, 이 현탁물을 집전체에 도포·건조한 후에, 프레스 압착함으로써 제작된다. 여기에서, 상기 집전체로서는 예를 들어, 알루미늄박, 스테레스강박, 니켈박 등을 사용하는 것이 바람직하다.

한편, 음극의 활성물질로서는 예를 들어 리튬이온을 흡장·방출하는 탄소물질이나 카르코겐 화합물을 포함하는 물질이나 경금속으로 이루어진 활성물질을 사용할 수 있다. 특히, 리튬이온을 흡장·방출하는 탄소물질 또는 카르코겐 화합물을 포함하는 음극을 사용함으로써 이차전지의 사이클 수명 등의 전지특성이 향상되므로 특히 바람직하다.

여기에서, 상기 리튬이온을 흡장·방출하는 탄소물질로서는 예를 들어 코크스, 탄산성유, 열분해 기상 탄소물질, 흑연, 수지 소성체, 메소페이즈피치계 탄소성유(MCF) 또는 메소페이즈 구상 카본의 소성체 등이 사용된다. 특히, 중질유를 온도 2500℃ 이상에서 흑연화한 액정형상의 메소페이즈피치계 탄소성유, 메소페이즈 구상 카본을 사용함으로써 전지의 전극용량을 높일 수 있다.

또한, 상기 탄소물질은 특히 시차 열분석에서 700℃ 이상, 보다 바람직한 것은 800℃ 이상에 발열피크를 갖고, X선 회절(XRD)에 의한 흑연구조의 (101) 회절피크(P_{101})와 (100) 회절피크(P_{100})의 강도비(P_{101}/P_{100})가 0.7~2.2의 범위내에 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 회절피크의 강도비를 갖는 탄소물질을 포함하는 음극은 리튬이온의 급속한 흡장·방출이 가능하므로, 특히 급속 충방전을 지향하는 상기 양극 활성물질을 포함하는 양극과의 조합이 유효하다.

또한, 상기 리튬이온을 흡장·방출하는 카르코겐 화합물로서는 미황화 티탄(TiS_2), 미황화 몰리브덴(MoS_2), 셀렌화니오브($NbSe_2$) 등을 사용할 수 있다. 이와 같은 카르코겐 화합물을 음극에 사용하면, 이차전지의 전압은 저하되지만 음극의 용량이 증가되므로 이차전지의 용량이 향상된다. 또한, 음극내에서의 리튬이온의 확산속도가 커지므로, 특히 본 발명에서 사용하는 양극 활성물질과의 조합이 유효하다.

또한, 음극에 사용하는 경금속으로서의 알루미늄, 알루미늄 합금, 마그네슘 합금, 리튬금속, 리튬합금 등을 예로 들 수 있다.

또한, 리튬이온을 흡장·방출하는 활성물질을 포함하는 음극은 예를 들어 상기 음극활성물질 및 결합제를 적당한 용매에 현탁하고, 이 현탁물을 집전체에 도포하고 건조한 후에 프레스 압착함으로써 제작된다. 상기 집전체로서는 예를 들어 동박, 스테레스박, 니켈박 등으로 형성한 것을 사용한다.

또한 바인더로서는, 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 에틸렌프로필렌디엔 공중합체(EPDM), 스티렌부타디엔고무(SBR), 카복시메틸셀룰로스(CMC) 등을 사용할 수 있다.

또한, 상기 세퍼레이터는 예를 들어 합성수지제 부직포, 폴리에틸렌 다공질 필름, 폴리프로필렌 다공질 필름 등으로 형성된다.

비수전해액으로서의 비수용매에 전해질(리튬염)을 용해시킨 용액이 사용된다.

비수용매로서는, 예를 들어 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 등의 고리형 카보네이트나 디메틸카보네이트(DMC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 디에틸카보네이트(DEC) 등의 사슬형 카보네이트나 디메톡시에탄(DME), 디에톡시에탄(DEE), 에톡시에톡시에탄 등의 사슬형 에테르나 테트라히드로프란(THF), 2-메틸테트라히드로프란(2-MeTHF) 등의 고리형 에테르나 크라운에테르, γ -부티로락톤(γ -BL) 등의 지방산 에스테르나 아세트니트릴(AN) 등의 질소화합물이나 설포란(SL)이나 디메틸설폭사이드(DMSO) 등의 황화물을

매로 들 수 있다.

상기 비수용매는 단독으로 사용해도, 2종 이상 혼합한 혼합용매로서 사용해도 좋다. 특히, EC, PC, γ -BL로부터 선택되는 적어도 1종류로 이루어진 것이다. EC, PC, γ -BL로부터 선택되는 적어도 1종류와 DMC, MEC, DEC, DME, DEE, THF, 2-MeTHF, AN으로부터 선택되는 적어도 1종류로 이루어진 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다.

또한, 음극에 상기 리튬이온을 흡장·방출하는 탄소물질질을 포함하는 음극활성물질질을 사용하는 경우에, 음극을 구비하는 이차전지의 사이클 수명을 향상시키는 관점으로부터, EC와 PC와 γ -BL, EC와 PC와 MEC, EC와 PC와 DEC, EC와 PC와 DEE, EC와 AN, EC와 MEC, PC와 DMC, PC와 DEC, 또는 EC와 DEC로 이루어진 혼합용매를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

전해액으로서의 예를 들어 과염소산 리튬(LiClO₄), 육불화인산리튬(LiPF₆), 붕불화리튬(LiBF₄), 육불화비소리튬(LiAsF₆), 트리플루오로메타선폰산 리튬(LiCF₃SO₃), 비스트리플루오로메틸선폰포닐이미드리튬 [LiN(CF₃SO₂)₂] 등의 리튬염을 예시할 수 있다. 특히, LiPF₆, LiBF₄, LiN(CF₃SO₂)₂를 사용하면 도전성이나 안전성이 향상되므로 바람직하다. 또한, LiBF₄를 함유하는 계는 양극 활성물질질의 표면을 보호하는 기능을 가지므로 특히 바람직하다.

이 전해액의 비수용매에 대한 용해량은 0.1~3.0몰/기의 범위로 설정하는 것이 바람직하다. 전해액 농도가 3.0몰/기를 초과하는 고리튬염 농도에서는 양극 활성물질과 전해액의 반응이 고온 영역에서 활발해지고, 본 발명의 목적으로부터 벗어나게 되기 때문이다.

상기 구성에 관한 양극 활성물질과 이를 사용한 비수전해액 이차전지에 의하면 모체 활성물질 표면에 산화를 입자 및 카본입자 중 적어도 한쪽을 부착시켜 양극 활성물질로 하고 있으므로, 활성물질 상호간의 마찰력이 대폭 감소하여 유동성이 높아지고, 높은 압력에서의 압연조작에 의해 종래보다 고밀도의 양극막이 얻어지고, 결과적으로 충방전 특성 및 용량이 우수한 이차전지를 실현하는 것이 가능해진다.

특히, 카본입자를 부착시켜 양극 활성물질로 한 경우에는, 활성물질간의 도전패스가 충분히 확보되어 전극막의 임피던스가 저하되므로, 방전율 특성이 대폭 개선된다.

다음에, 본 발명의 실시형태에 대해서 이하에 나타낸 실시예를 참조하여 보다 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지 및 청구범위에 기재된 요소에 의해 규정되는 범위를 벗어나지 않는 범위에서 적절하게 변경하여 실시할 수 있다.

실시예 1~21 및 비교예 1~7

하기에서 나타낸 바와 같은 순서에 따라서 도 1에 도시한 바와 같은 각 실시예 및 비교예에 관한 비수전해액 이차전지(리튬이온 이차전지)를 제작하고, 그 특성을 비교평가했다.

[양극 활성물질의 조제]

실시예 1~15, 20으로서 표 1 좌측란에 나타낸 조성이 되도록 산화코발트 분말, 탄산리튬 분말 등을 배합하여 원료혼합체를 조제하고, 이 원료혼합체를 공기분위기 중에서 온도 900°C에서 5시간 소성함으로써 모체 활성물질이 되는 복합산화물을 합성했다. 얻어진 복합산화물을 CuK α 선에 의한 분말 X선 회절법에 의해 측정된 바, LiCoO₂의 회절패턴과 거의 일치했다.

한편, 실시예 16~17, 21로서 표 1 좌측란에 나타낸 조성이 되도록 수산화 니켈, 탄산리튬 분말 등을 배합하여 원료혼합체를 조제하고, 이 원료혼합체를 산소 분위기 중에서 온도 700°C에서 10시간 소성함으로써 모체 활성물질이 되는 복합산화물을 합성했다. 얻어진 복합산화물을 CuK α 선에 의한 분말 X선 회절법에 의해 측정된 바, LiNiO₂의 회절패턴과 거의 일치했다.

한편, 실시예 18로서 표 1 좌측란에 나타낸 조성이 되도록 산화 코발트 분말, 탄산 리튬 분말 등을 배합하여 원료 혼합체를 조제하고, 이 원료 혼합체를 탄소 분위기 중에서 온도 700°C에서 10시간 소성함으로써 모체 활성물질이 되는 복합산화물을 합성했다. 얻어진 복합산화물을 CuK α 선에 의한 분말 X선 회절법에 의해 측정된 바, LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂의 회절패턴과 거의 일치했다.

한편, 실시예 19로서 표 1 좌측란에 나타내는 조성이 되도록 산화망간 분말, 수산화리튬 분말 등을 배합하여 원료혼합체를 조제하고, 이 원료혼합체를 공기분위기 중에서 온도 800°C에서 10시간 소성함으로써 모체 활성물질이 되는 복합산화물을 합성했다. 얻어진 복합산화물을 CuK α 선에 의한 분말 X선 회절법에 의해 측정된 바, LiMnO₂의 회절패턴과 거의 일치했다.

이 복합산화물을 순수중에 분산시켜 활성물질 분산액을 조제하는 한편, 표 1에 나타낸 평균입자직경을 갖는 각 산화물 입자 및/또는 카본입자를 분산시켜 각종 산화물 분산액을 조제했다. 다음에, 활성물질 분산액에 대하여 표 1에 나타낸 부착량이 되도록 산화물 분산액 및/또는 카본 분산액을 투입하고, 균일하게 혼합한 각 분산액을 조제한 후, 각 분산액을 농축건조시킴으로써 모체 활성물질 입자표면에 산화물 입자/또는 카본입자가 부착된 각 실시예에 관한 양극 활성물질질을 제조했다.

한편, 평균입자직경이 50 μ m로 조대 산화물 입자(SiO₂)를 2.5질량% 부착시킨 점 이외에는 실시예 1과 동일하게 처리하여 비교예 1에 관한 양극 활성물질질을 조제했다.

한편, 상기 실시예 1에서 조제한 모체 활성물질에 산화물 입자를 부착시킨 상태의 양극 활성물질질을 비교예 2에 관한 양극 활성물질로서 준비했다.

또한, 상기 실시예 18에서 조제한 모체 활성물질에 산화물 입자를 부착시키지 않은 상태의 양극 활성물질질을 비교예 3에 관한 양극 활성물질로서 준비했다.

한편, 평균입자직경이 2 μ m로 큰 산화물 입자(SiO₂)를 부착시킨 점 이외에는 실시예 1과 동일하게 처리하

여 비교예 4에 관한 양극 활성물질을 조제했다.

한편, 실시예 1, 실시예 16 및 실시예 19에서 조제한 모체 활성물질에 대하여 일본국 특개 2000-306584호에 개시한 알콕시드법을 사용하여 모체 활성물질 표면에 각각 SiO_2 피막, Al_2O_3 피막 또는 TiO_2 피막을 형성함으로써 비교예 5~7에 관한 양극 활성물질을 각각 조제했다.

또한, 상기 알콕시드법은 딥큐어법이라고도 불리고 금속성분을 알콕에 용해한 금속알콕시드 용액을 모체 활성물질 표면에 코팅한 후에 열처리하는 방법이다.

얻어진 각 양극물질을 주사형 전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰한 결과를 도 2 및 도 3에 도시한다. 도 2는 산화를 입자를 부착시키지 않은 비교예 2에 관한 양극 활성물질의 입자구조를 도시하고 있고, 모체 활성물질 표면에 활성물질 자신의 2~3의 파편이 부착되어 있는 상태가 도시되어 있다.

한편, 도 3은 실시예 1에 관한 양극 활성물질의 입자구조를 나타내는 것이고, 평균입자직경이 $0.08\mu\text{m}$ 의 미세한 SiO_2 산화를 입자가 LiCoO_2 활성물질 입자표면에 균일하게 부착되어 있는 상태를 확인할 수 있다.

또한, 모체 활성물질 표면에 부착된 산화물 입자의 동정·정량 장치로서는 고속전자선 다발을 물질표면에 조사했을 때 방출되는 특성 X선의 파장에 의해 원소의 정량분석을 실시하는 X선 마이크로애널라이저(EPMA)가 사용된다.

[양극전극의 조제]

다음에, 얻어진 각 복합산화물을 양극 활성물질로서 사용하고, 상기 양극 활성물질 90질량%와 도전제로서 그라파이트 6질량%와 결합제로서 폴리불화비닐리덴 4질량%를 혼합하여 양극합제(승합)를 조제했다. 이 양극합제를 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 슬러리 형상으로 하고, 이것을 알루미늄박에 도포하여 건조시켰다. 이것을 롤러프레스기에서 압축 성형했다. 얻어진 압축성형체를 소정 크기로 재단함으로써 시트형상의 양극(12)을 얻었다.

[음극의 제작]

다음에, 탄소재료 93질량%와 결합제로서 폴리불화비닐리덴 7질량%를 혼합하여 음극합제를 조제했다. 이 음극합제를 사용하는 이외에는 양극과 동일하게 하여 시트형상의 음극(11)을 제작했다.

[양전극막 밀도의 측정]

상기와 같이 조제한 각 실시예 및 비교예용의 양극(12)에서, 전극막의 밀도 및 활성물질의 밀도를 측정했다. 상기 전극막 밀도는 전극막의 체적에 대한 전극막의 중량비로서 측정했다. 또한, 활성물질 밀도는 전극막의 체적에 대한 전극막 내에 함유되는 LiCoO_2 , LiNiO_2 등의 Li함유천이금속 복합산화물(모체 활성물질)의 중량비로서 측정했다. 측정결과를 표 1에 나타낸다.

[전지의 조립]

상기와 같이 조제한 음극(11)과 각 양극(12)을 사용하여 도 1에 도시한 구조를 갖는 각 실시예 및 비교예에 관한 비수전해액 이차전지로서의 리튬이온 이차전지(10)를 각각 제작했다.

즉, 각 리튬이온 이차전지(10)에서 스텐레스로 이루어진 바닥이 있는 원통형상의 전지용기(14)는 저부에 절연체(18)가 배치되어 있다. 전극군(15)은 상기 전지용기(14)에 수납되어 있다. 상기 전극군(15)은 양극(12), 세퍼레이터(13) 및 음극(11)을 이 순서로 적층한 띠형상물을 상기 음극(11)이 바깥쪽에 위치하도록 나선형으로 감은 구조로 형성되어 있다. 상기 전극군(15)을 구성하는 양극(2) 및 음극(11)의 길이는 전지용기(14)에 수납 가능한 최대의 길이로 한다. 즉, 사용하는 전지용기에서 얻어지는 최대의 용량이 얻어지도록 전극의 길이를 설정한다. 이에 의해, 활성물질 밀도가 높은 전극막을 양극으로 사용한 전지에서, 큰 방전용량이 얻어진다.

상기 세퍼레이터(13)는 예를 들어 부직포, 폴리프로필렌 다공질 필름으로 형성된다. 상기 전지용기(14) 내에는 전해액이 수용되어 있다. 중앙부가 개구된 절연밀봉판(19)은 상기 전지용기(14)의 상부 개구부에 배치되고, 또한 상부 개구부 부근을 내부에 코킹 가공함으로써 상기 절연밀봉판(19)은 전지용기(14)에 액밀하게 고정되어 있다. 양극 단자(20)는 상기 절연밀봉판(19)의 중앙에 끼워 맞추어져 있다. 양극리드(17)의 한단은 상기 양극(12)에, 타단은 상기 양극단자(20)에 각각 접속되어 있다. 상기 음극(11)은 도시하지 않은 음극리드를 통하여 음극단자인 전지용기(14)에 접속되어 있다.

[전지의 평가]

상기와 같이 조제한 각 실시예 및 비교예에 관한 리튬이온 이차전지에 대해서, 하기에 도시한 바와 같은 순서로 방전을 특성을 측정했다. 즉, 방전전류값은 1C와 4C 2가지로 하고, 1C에서의 방전용량 $\text{Cap}(1\text{C})$ 과 4C에서의 방전용량 $\text{Cap}(4\text{C})$ 의 비를 측정했다. 또한, C는 방전율로, 시간율(h)의 역수, 즉 $\text{C}=1/h$ 로 나타낸다. 또한, 기준방전전류는 공칭용량을 정한 시간율(h)로 나눈 것이고, 예를 들어 1C는 공칭용량을 1시간에 방전시키기 위한 방전율이다. 여기에서는 편의를 위해, 1시간에 방전을 종료하는 방전전류를 1C로 했다. 따라서, 4C는 1C의 방전전류의 4배의 전류값이다. 각 전지의 방전을 특성의 측정결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[표 1]

구분	산화물 조성	산화물 함량 (%)	산화물 분포 (%)	산화물 입자 크기 (nm)	산화물 입자 수 (1/μm²)	산화물 입자 면적 (μm²)	산화물 입자 부피 (μm³)	산화물 입자 질량 (μg)
산화물 1	Li ₂ CO ₃	0.08	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 2	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 3	Li ₂ CO ₃	0.08	0.02	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 4	Li ₂ CO ₃	0.04	0.004	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 5	Li ₂ CO ₃	0.06	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 6	Li ₂ CO ₃	0.08	0.02	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 7	Li ₂ CO ₃	0.05	0.02	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 8	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 9	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 10	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 11	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 12	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 13	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 14	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 15	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 16	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 17	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 18	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 19	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 20	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 21	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 22	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 23	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 24	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 25	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 26	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 27	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 28	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 29	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 30	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 31	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 32	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 33	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 34	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 35	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 36	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 37	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 38	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 39	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 40	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 41	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 42	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 43	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 44	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 45	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 46	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 47	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 48	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 49	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 50	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 51	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 52	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 53	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 54	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 55	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 56	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 57	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 58	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 59	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 60	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 61	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 62	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 63	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 64	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 65	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 66	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 67	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 68	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 69	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 70	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 71	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 72	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 73	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 74	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 75	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 76	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 77	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 78	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 79	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 80	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 81	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 82	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 83	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 84	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 85	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 86	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 87	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 88	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 89	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 90	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 91	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 92	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 93	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 94	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 95	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 96	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 97	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 98	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 99	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
산화물 100	Li ₂ CO ₃	0.05	0.01	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

상기 표 1에 나타난 결과로부터 밝혀진 바와 같이, 양극 활성물질 모체 표면에, 소정량의 산화를 입자나 카본입자를 부착시킨 양극 활성물질을 사용한 각 실시예에 관한 리튬이온 이차전지에서는 산화를 입자를 부착시키지 않은 비교예 2,3에 관한 이차전지와 비교하여 전극막 밀도가 상승하고 있으므로, 막의 단위체 적당 전지용량을 높이는 것이 가능해지고, 그것에 대응하여 전지중에 보다 다량의 양극 활성물질을 충전 하는 것이 가능해지므로, 이차전지를 고용량화할 수 있었다.

특히 실시예 10~13로부터 밝혀진 바와 같이 산화를 입자로서 Bi₂O₃입자 및 Sb₂O₃입자를 부착시킨 경우에, 높은 활성물질 밀도와 전지용량이 얻어지고, 방전을 특성도 우수한 것이 판명되었다.

또한, 산화를 입자는 절연체이지만 그 부착량이 적정한 범위이면 전극중의 도전패스가 충분히 확보되므로, 산화를 입자의 첨가에 의한 임피던스의 증가를 초래하는 경우는 적다. 또한, 산화를 입자의 부착에 의해 양극 활성물질의 유동성이 높아지고 압연조작에 의해 균일한 막조성이 얻어지며, 전극막 밀도가 균 일화되고 전극막 전체의 임피던스가 저하되므로, 산화를 입자를 부착하지 않은 것과 비교하여 전지의 방 전을 특성이 개선되는 것이 판명되었다.

한편, 실시예 9 및 비교예 1에 나타난 바와 같이 산화를 입자의 부착량이 2질량%를 초과할 정도로 과대해 지면, 절연체로서의 산화를 입자가 Li 이온의 이동성의 장벽이 되고 도전 패스가 충분히 확보되지 않으므로, 임피던스의 상승을 초래하여 방전을 특성이 악화되는 것이 판명되었다.

또한, 비교예 5~7과 같이 알콕시드법 등에 의해 양극 활성물질 표면에 박막형상(층상)의 산화를층을 형 성한 양극을 사용한 이차전지에 있어서는, 전지반응에 수반하는 Li이온의 이동이 산화물층에 의해 저해되므로, 전지특성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

특히, 알콕시드법에 의해 모체 활성물질 표면에 산화를 피막을 코팅한 비교예 5~7의 경우에는, 본 발명과 코팅량을 동등하게 한 경우보다도 더욱 용량이 저하되고, 비율 특성도 악화된다. 이 때문에, 코팅량이 많은 경우에는 대폭적인 용량저하와 비율 특성의 악화가 관찰된다. 또한, 코팅량이 적은 경우에도 그 양 에 비례하여 용량이 저하될과 동시에, 모체 활성물질 표면이 균일하게 피복되므로 비율 특성이 약간 악화

된다.

다음에, 활성물질 표면에 카본입자를 부착시킨 실시형태에 대해서 이하에 나타낸 실시예를 참조하여 보다 구체적으로 설명한다.

실시예 101~109 및 비교예 101~103

하기에 도시한 바와 같은 순서에 따라서, 도 1에 도시한 바와 같은 각 실시예 및 비교예에 관한 비수전해액 이차전지(리튬이온 이차전지)를 제작하고 그 특성을 비교평가했다.

[양극 활성물질의 조제]

실시예 101~103으로서 표 2 좌측란에 도시한 조성이 되도록 산화 코발트 분말, 탄산 리튬 분말 등을 배합하여 원료 혼합체를 조제하고, 이 원료 혼합체를 공기분위기 중에서 온도 900℃에서 5시간 소성함으로써 모체 활성물질이 되는 복합산화물을 합성했다. 얻어진 복합산화물을 CuK α 선에 의한 분말 X선 회절법에 의해 측정된 바, LiCoO $_2$ 의 회절 패턴과 거의 일치했다.

한편, 실시예 104~106으로서 표 2 좌측란에 나타낸 조성이 되도록 수산화 니켈, 탄산 리튬 분말 등을 배합하여 원료 혼합체를 조제하고, 이 원료 혼합체를 산소분위기 중에서 온도 700℃에서 10시간 소성함으로써 모체 활성물질이 되는 복합산화물을 합성했다. 얻어진 복합산화물을 CuK α 선에 의한 분말 X선 회절법에 의해 측정된 바, LiNiO $_2$ 의 회절 패턴과 거의 일치했다.

한편, 실시예 107~109로서 표 2 좌측란에 나타낸 조성이 되도록 산화 망간 분말, 수산화 리튬 분말 등을 배합하여 원료 혼합체를 조제하고, 이 원료 혼합체를 공기 분위기 중에서 온도 800℃에서 10시간 소성함으로써 모체 활성물질이 되는 복합산화물을 합성했다. 얻어진 복합산화물을 CuK α 선에 의한 분말 X선 회절법에 의해 측정된 바, LiMnO $_2$ 의 회절 패턴과 거의 일치했다.

이 복합산화물을 순수중에 분산시켜 활성물질 분산액을 조제하는 한편, 표 2에 나타내는 평균입자직경을 갖는 각 카본입자를 분산시켜 각종 카본 분산액을 조제했다. 다음에, 활성물질 분산액에 대하여 표 2에 나타내는 부착량이 되도록 카본 분산액을 투입하고, 균일하게 혼합한 각 분산액을 조제한 후에, 각 분산액을 농축 건조시킴으로써, 모체 활성물질 입자표면에 카본입자가 부착된 각 실시예에 관한 양극 활성물질을 조제했다.

한편, 카본입자를 부착시키지 않은 점 이외에는 실시예 101과 동일하게 처리하여 비교예 101에 관한 양극 활성물질을 조제했다.

한편, 상기 실시예 104에서 조제한 모체 활성물질에 카본입자를 부착시키지 않은 상태에서의 양극 활성물질을 비교예 102에 관한 양극 활성물질로서 준비했다.

또한, 상기 실시예 107에서 조제한 모체 활성물질에 카본입자를 부착시키지 않은 상태의 양극 활성물질을 비교예 103에 관한 양극 활성물질로서 준비했다.

[양극전극의 제작]

다음에, 상기 각 실시예 및 비교예의 복합산화물을 양극 활성물질로서 사용하고, 양극 활성물질: 탄소도전재: 결합제=90:6:4의 비율이 되도록 도전재와 결합제의 양을 조정하여 양극 합재를 조제했다. 또한, 카본 부착량이 6%를 초과하는 경우에는 부착량을 X로 했을 때에 양극 활성물질: 탄소도전재: 결합제=90:X:4의 비율이 되도록 조정했다. 탄소도전재로서는 그래파이트를 사용하는 한편, 결합제로서 폴리불화비닐리덴을 사용했다. 이 양극 합재를 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 슬러리 형상으로 하고, 이것을 알루미늄박에 도포하여 건조시켰다. 이것을 롤러 프레스기에서 압축 성형했다. 얻어진 압축 성형체를 소정의 크기로 재단함으로써 도 1에 도시한 바와 같은 시트형상의 양극(12)을 얻었다.

[음극의 제작]

다음에, 탄소재료 93질량%와 결합제(바인더)로서의 폴리불화비닐리덴 7질량%를 혼합하여 음극합재를 조제했다. 이 음극합재를 사용하는 이외에는 양극과 동일하게 하여 시트형상의 음극(11)을 제작했다.

[양극전극의 임피던스 및 밀도의 측정]

상기와 같이 조제한 각 실시예 및 비교예용 양극(12)에서 전극막의 임피던스, 밀도 및 활성물질의 밀도를 측정했다. 상기 전극막 밀도는 전극막의 체적에 대한 전극막의 중량비로서 측정했다. 또한, 활성물질 밀도는 전극막의 체적에 대한 전극막 내에 함유되는 LiCoO $_2$, LiNiO $_2$ 등의 Li함유 전이금속 복합산화물(모체 활성물질)의 중량비로서 측정했다. 측정결과를 표 2에 나타낸다.

[전지의 조립]

상기와 같이 조제한 음극(11)과 각 양극(12)을 사용하여 도 1에 나타내는 구조를 갖는 각 실시예 및 비교예에 관한 비수전해액 이차전지로서의 리튬이온 이차전지(10)를 각각 조제했다.

[전지의 평가]

상기와 같이 조제한 각 실시예 및 비교예에 관한 리튬이온 이차전지에 대해서, 하기와 같은 순서로 방전을 특성을 측정했다. 즉, 방전전류값은 1C와 4C의 2가지로 하고, 1C에서의 방전용량 Cap(1C)과 4C에서의 방전용량 Cap(4C)의 비를 측정했다. 또한, C는 방전율이고 시간율(h)의 역수, 즉 C=1/h로 나타낸다. 또한, 기준방전전류는 공칭용량을 정한 시간율(h)로 나눈 것이고, 예를 들어 1C는 공칭용량을 1시간에 방전시키기 위한 방전율이다. 여기에서는 편의를 위해, 1시간에서 방전을 종료하는 방전전류를 1C로 했다. 따라서, 4C는 1C의 방전전류의 4배의 전류값이다. 각 전지의 방전을 특성의 측정결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

시료 번호	활성물질	표면적		양극 재료	전극 재료	전극 재료	전극 재료	전극 재료	전극 재료
		표면적 (m ² /g)	표면적 (m ² /g)						
SA0101	LiCoO ₂	0.85	1	0.64	3.4	3.1	1750	80	80
SA0107	LiCoO ₂	0.93	0.2	0.62	3.5	3.3	1840	82	82
SA0103	LiCoO ₂	0.95	11.0	2.7	7.5	2.1	1100	56	56
SA0104	LiNiO ₂	0.03	5	0.99	3.2	3.1	1975	75	75
SA0105	LiNiO ₂	0.02	0.4	0.12	3.5	3.2	1932	78	78
SA0106	LiNiO ₂	0.1	1	0.88	3.5	3.2	1988	74	74
SA0107	LiMn ₂ O ₄	0.04	0.35	1.13	3.2	3.1	1410	74	74
SA0108	LiMn ₂ O ₄	0.09	3	1.24	3.7	2.4	1365	70	70
SA0109	LiMn ₂ O ₄	1.2	2	1.6	3.1	2.5	1250	66	66
SA0101	LiCoO ₂	-	-	1.1	3.2	2.5	1810	70	70
SA0102	LiNiO ₂	-	-	1.35	3.1	2.9	1850	65	65
SA0103	LiMn ₂ O ₄	-	-	1.42	3.2	2.9	1700	68	68

상기 표 2에 나타내는 결과로부터 밝혀진 바와 같이 양극 활성물질 모체표면에, 소정량의 카본입자를 부착시킨 양극 활성물질을 사용한 각 실시예에 관한 리튬이온 이차전지에서는 카본입자를 부착시키지 않은 비교예 101, 102, 103에 관한 이차전지와 비교하여 전극막 밀도가 상승하고 있으므로, 막의 단위체적당 전지용량을 높이는 것이 가능해지고, 그것에 대응하여 전지중에 보다 다량의 양극 활성물질을 충전하는 것이 가능해지므로 이차전지를 고용량화할 수 있었다.

또한, 카본입자를 부착시킨 활성물질로 형성한 양극에서는 전극층의 도전패스가 충분히 확보되어 있으므로, 전극막의 임피던스가 효과적으로 저하된다.

또한, 카본입자의 부착에 의해 양극 활성물질의 유동성이 높아지고 압연조작에 의해 균일한 막조성이 얻어지며, 전극막 밀도가 균일화되고 전극막 전체의 임피던스가 상승적으로 저하되므로, 카본입자를 부착시키지 않은 것과 비교하여 전지의 방전을 특성이 개선되는 것이 판명되었다.

한편, 실시예 103에 나타낸 바와 같이 카본입자의 부착량이 10질량%를 초과하도록 과대해지면 전해액의 유지가 충분히 확보되지 않으므로, 임피던스의 상승을 초래하고 방전특성 특성이 악화되는 것이 판명되었다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이 본 발명에 관한 양극 활성물질 및 비수전해액 이차전지에 의하면 모체 활성물질 표면에 산화물 입자 및 카본입자 중 적어도 한쪽을 부착시켜 양극 활성물질로 하고 있으므로, 활성물질

상호간의 마찰력이 대폭 감소하여 유동성이 높아지고, 높은 압력에서의 압연조작에 의해, 종래보다 고밀도의 양극막이 얻어져, 결과적으로 충전전 특성 및 용량이 우수한 이차전지를 실현하는 것이 가능해진다. 특히, 카본입자를 부착시켜 양극 활성물질로 한 경우에는 활성물질간의 도전패스가 충분히 확보되어 전극막의 임피던스가 저하되므로, 방전율 특성이 대폭 개선된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1. 모체 활성물질 표면에 평균입자직경이 1 μ m 이하인 산화물 입자 및 카본입자 중 적어도 한쪽이 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활성물질.

청구항 2. 제 1 항에 있어서,

상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자의 질량이 상기 모체 활성물질 질량의 0.001~2%인 것을 특징으로 하는 양극 활성물질.

청구항 3. 제 1 항에 있어서,

상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자가 Si, Sn, Al, Ti, Mg, Fe, Bi, Sb 및 Zr로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소의 산화물 입자인 것을 특징으로 하는 양극 활성물질.

청구항 4. 제 1 항에 있어서,

상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자가 SiO₂, SnO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, Fe₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₃ 및 ZrO₂로부터 선택되는 적어도 1종류의 산화물 입자인 것을 특징으로 하는 양극 활성물질.

청구항 5. 제 1 항에 있어서,

상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 카본입자의 질량이 상기 모체 활성물질의 질량에 대해서 0.001~10%인 것을 특징으로 하는 양극 활성물질.

청구항 6. 제 1 항에 있어서,

상기 모체 활성물질이

[화학식 1]



(화학식 중, M은 천이금속으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타내고, x, y 및 z는 각각 $0.8 \leq x \leq 1.15$, $0.8 \leq y \leq 2.2$, $1.5 \leq z \leq 5$ 를 만족한다)로 나타나는 Li함유 천이금속 복합산화물인 것을 특징으로 하는 양극 활성물질.

청구항 7. 제 1 항에 있어서,

상기 모체 활성물질이

[화학식 2]



(화학식 중 M은 천이금속으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타내고, x 및 y는 각각 $0.8 \leq x \leq 1.15$, $0.8 \leq y \leq 1.1$ 를 만족한다)로 나타나는 Li함유 천이금속 복합산화물인 것을 특징으로 하는 양극 활성물질.

청구항 8. 제 1 항에 있어서,

상기 모체 활성물질이

[화학식 3]



(화학식 중 M은 천이금속으로부터 선택되는 적어도 1종류의 원소를 나타내고, x 및 y는 각각 $0.8 \leq x \leq 1.1$, $1.8 \leq y \leq 2.2$ 를 만족한다)로 나타나는 Li함유 천이금속 복합산화물인 것을 특징으로 하는 양극 활성물질.

청구항 9. 모체 활성물질 표면에 평균입자직경이 1 μ m 이하인 산화물 입자 및 카본입자 중 적어도 한쪽이 부착되어 있는 양극 활성물질을 함유하는 양극,

상기 양극과 세퍼레이터를 통하여 배치된 음극,

상기 양극, 상기 세퍼레이터 및 상기 음극을 수납하는 전지용기 및

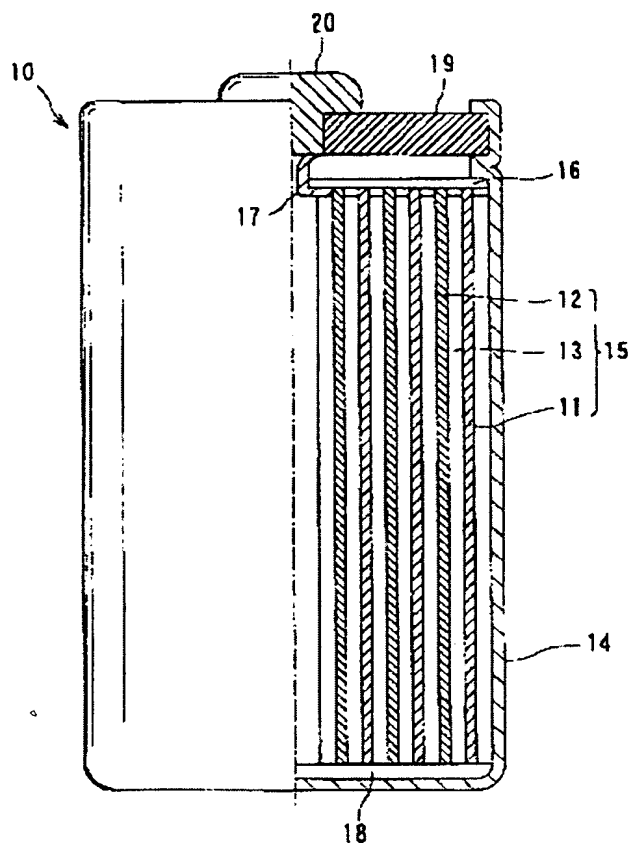
상기 전지용기 내에 충전된 비수전해액을 구비하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지.

청구항 10. 제 9 항에 있어서,

상기 모체 활성물질 표면에 부착되어 있는 산화물 입자가 SiO₂, SnO₂, Al₂O₃, TiO₂, MgO, Fe₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₃, ZrO₂로부터 선택되는 적어도 1종류의 산화물 입자인 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지.

5. 21

5. 21



502



503

